

1-正辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐离子液体 对聚砜分离膜的结构控制及其作用机理*

赵亚梅** 胡小玲 管 萍 薛 冠

(西北工业大学理学院化学系 西安 710072)

摘 要 以 1-正辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 $[C_8mim][PF_6]$ 作为膜结构控制剂,采用相转化法制备具有不同孔结构的聚砜分离膜.随着 $[C_8mim][PF_6]$ 含量的增大,聚砜膜的孔结构从典型的不对称指状孔结构、高度拉长的大孔结构、典型的大空穴,变化至海绵状孔结构,离子液体 $[C_8mim][PF_6]$ 在聚砜膜制备中表现出孔结构控制、增塑作用.通过能谱分析表明, $[C_8mim][PF_6]$ 在所制备的聚砜膜中存在部分的保留,通过水与聚砜膜表面接触角的测定, $[C_8mim][PF_6]$ 在聚砜膜中的残留提高了膜的亲水性能.基于相分离过程的基本理论,探讨了疏水性 $[C_8mim][PF_6]$ 在铸膜液相分离过程中孔结构形成的作用机理.研究表明, $[C_8mim][PF_6]$ 在铸膜液中含量越高,对于相分离的延时效应越大,体系更易发生延时分相.

关键词 疏水性离子液体,聚砜膜,结构控制,致孔剂

在膜材料制备中,添加剂的存在对聚合物溶液的凝胶化、膜结构有序性、膜的玻璃化转变及其微观结构形成均具有十分重要的作用.目前在膜制备中使用的添加剂主要为水溶性低聚物(聚乙烯吡咯烷酮^[1~3]、聚乙二醇^[4~9])、无机盐($ZnCl_2$ ^[10]、 $LiCl$ ^[11]、丙酸^[12])以及小分子添加剂(Span、Tween^[13~15])等^[16~19].然而,添加剂的种类及其对膜孔结构的控制仍然十分有限.水溶性低聚物通过相对分子量和含量的调节来控制膜的孔结构,分子量过大容易造成孔间通道的阻断. $ZnCl_2$ 、 $LiCl$ 等容易造成膜力学性能的降低.Span和Tween等表面活性剂受到其性质和种类的限制对膜孔结构的调控能力低.因此,高性能的孔结构控制剂在聚合物分离膜制备中更为期待.

离子液体是由体积较大、结构对称性差的有机正离子和无机(有机)负离子构成的、在室温或接近室温呈液体状态的盐类^[20,21].目前离子液体已被应用于纳米材料的制备^[22]、聚合物的反应与增塑^[23~27]以及天然高分子的溶解^[28,29]等研究领域.离子液体具有许多分子溶剂不可比拟的独特性能,(1)宽的液态温度范围,从低于或接近室温到300℃以上;(2)蒸汽压低,不易挥发;(3)低的表面张力;(4)极性及其两亲性可调;(5)高度的液

态结构有序性;(6)结构可设计性和物化性质的多样性.因此,通过正、负离子的不同组合以及其结构改变和调节,形成具有不同物理化学性质的离子液体,满足实际应用中的不同特定需求.

与常用的分子型和无机盐类等添加剂相比,离子液体作为有机盐类的液态软功能材料,兼具可调两亲性和极性、强的静电作用以及良好的溶解性等多重特性.在铸膜液中,这种离子型的添加剂不仅可以为聚合物分子提供新的极性环境,影响聚合物在成膜过程中的聚集态结构,而且改变铸膜液体系的相分离速度,使其应用于控制膜的孔结构形成成为可能.

本文以 1-正辛基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐 $[C_8mim][PF_6]$ 离子液体作为膜的结构控制剂,研究其在相转化成膜过程中对聚砜分离膜的孔结构控制以及性能的影响.

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

聚砜(PSF)($\eta = 0.45 \sim 0.5$,大连聚砜有限公司)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)(化学纯,天津化学试剂厂)、聚乙二醇(PEG)(PEG400、PEG10000,化学纯,中国医药集团上海化学试剂公司)、

* 2009-11-30 收稿, 2009-12-25 修稿; 陕西省自然科学基金研究计划(项目号 2007K071)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail:

zhaoyameihp@126.com

doi:10.3724/SP.J.1105.2010.09426

$[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ 为实验室自制^[30]、去离子水.

四动态膜性能测试仪,上海原子核物理研究所;AMRAY-1000B 型扫描电镜(SEM),日本日立公司;JSM9000A 型扫描电镜,2910 MDSC 型微分热差分析仪;X'Pert Pro. 型 X 射线衍射仪,722S-型可见分光光度计,上海精密科学仪器有限公司;JY-82 接触角测定仪,承德市试验机厂.

1.2 聚砜膜的制备

将 20% 聚砜和一定配比的离子液体 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]/N$ -甲基吡咯烷酮(NMP),在 50℃ 下水浴加热溶解 10 h,得到均匀稳定的淡黄色铸膜液.将铸膜液在室温下静置脱泡 24 h 后,在玻璃板上流延成膜,在空气中放置 0.5 min 后,平稳地浸入凝固浴中进行凝胶固化成膜,将膜放入 19℃ 蒸馏水中浸泡 24 h 以上,待膜中溶剂和添加剂尽可能的除去,在室温下晾干待用.

1.3 聚砜膜的表征

采用扫描电子显微镜(AMRAY-1000B 型)观察其断面结构和(JSM9000A 型)表层结构,通过原子力显微镜(AFM)观察其表面形貌;聚砜膜的分选性能主要通过膜通量和截留率表示,其测定通过用四动态膜性能测试仪完成.分别在 0.8 和 1.4 MPa 下预压 10 min 后,在 1.2 MPa 压力的条件下测定;采用 JY-82 接触角测定仪,测定出水与聚砜膜表面的接触角值;采用微分热差分析仪和 X-ray 衍射技术对聚砜膜的玻璃化温度和规整度进行研究.

2 结果与讨论

2.1 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ 对聚砜膜孔结构的影响

通过扫描电子显微镜对所制备的膜的断面结构进行研究.图 1(a)是 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ 为 4% 时聚砜膜的孔道形貌,为典型的不对称指状多孔结构,其靠近上层孔径约为 2~6 μm ,靠近下表层的孔径约为 10~24 μm ,孔道贯穿性好,皮层薄而致密.当 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ 为 8% 时,如图 1(b)所示,聚砜膜的孔道仍为指状多孔结构,但与 4% 的膜孔道结构相比,其支撑层孔径更为上下变化不大,约为 13 μm 左右,且皮层增厚.图 1(c)是 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ 为 15% 时的聚砜膜的孔道形貌,其孔道为 20 μm 左右高度拉长的大孔,且膜的表层更厚.当 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ 为 17% 时聚砜膜具有很厚表层和大量海绵状孔,且在支撑层中出现典型的梨状大空穴,如图 1(d)所示.从图 1(a)至 1(d)看出,随着 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ 的含量增加,膜的孔道结构从典型的不对称指状孔、高度拉长的大孔结构变为了典型的大空穴结构.这说明随着 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ 比例的增大,离子液体对分相过程的延时效应增强,体系发生瞬时分相的速度减小.图 1(e)为典型的海绵状孔结构,这可能是疏水性 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ 的大量存在抑制了 NMP 和非溶剂水的扩散,使得相转化在短时间内转为大部分区域的延时分相,形成了经过相互挤压后大量互穿的胞腔状结构孔.

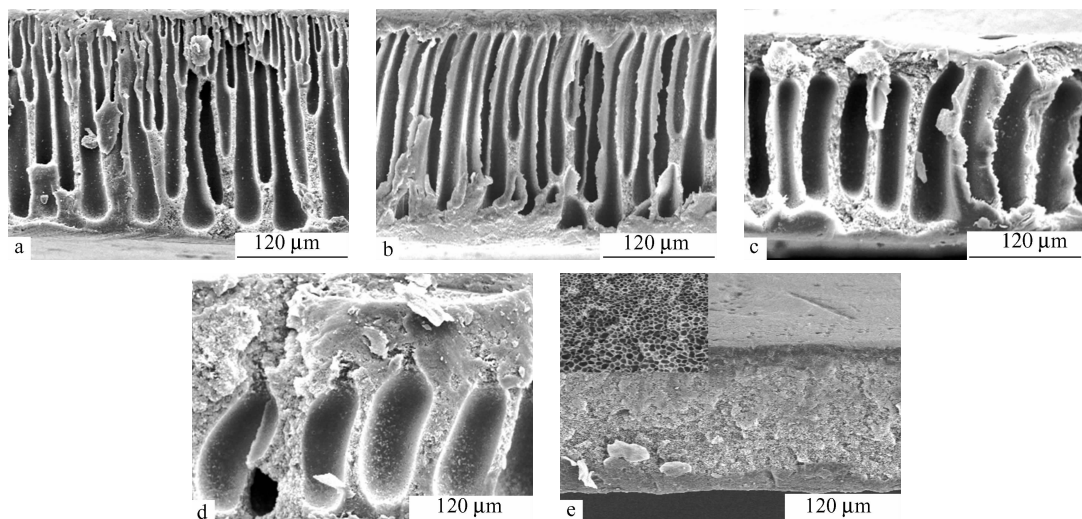


Fig. 1 SEM images of the section of PSF membranes by using different contents of $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ porogenic agent
a) 4%; b) 8%; c) 15%; d) 17%; e) 20%

图 2 为聚乙二醇(PEG400)作为致孔剂时所制备的聚砜膜的孔道形貌. 研究表明,当 PEG400 为 6% 时膜致密无孔. 随着 PEG400 的含量增大,聚砜膜的孔结构为不对称指状孔,而且其含量为 15% 比 10% 时聚砜膜的孔道贯穿性更好,但皮层更厚. 这说明 PEG400 在低含量时,不具有致孔作用,在较高含量时具有一定的致孔作用,但对孔结

构改变不大.

通过与常用致孔剂 PEG400 相比,疏水性离子液体[C_8mim][PF_6]作为致孔剂,在膜制备中具有强的致孔作用,膜的孔道由典型的不对称指状孔结构、高度拉长的大孔结构,典型的大空穴结构,变为海绵状孔结构,对孔结构的形成表现出强的控制作用.

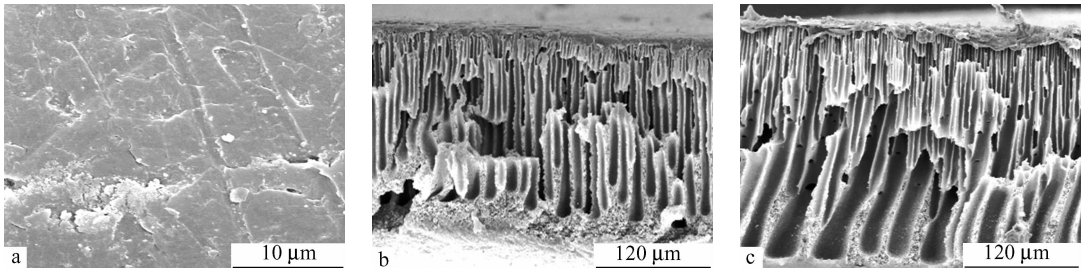


Fig. 2 SEM images of the section of PSF membranes by using different contents of PEG400 porogenic agent
a) 6% ; b) 10% ; c) 15%

2.2 [C_8mim][PF_6]对聚砜膜表面形貌的影响

分别采用扫描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM),对所制备的样品表面进行扫描,获得聚砜膜的表面微观形貌和微细结构信息,研究[C_8mim][PF_6]的加入对聚砜膜表面形貌的影响.图 3 为 SEM 和 AFM 的表面形貌对照图.

图 3(a)为 0% [C_8mim][PF_6]时膜表层形貌的对照表明,所制备聚砜膜的上表面无孔(SEM),但存在诸多针状突起(AFM),十分致密.图 3(b)是[C_8mim][PF_6]为 4% 时膜的上表面形

貌图,从 SEM 图中看出,所制备聚砜膜的上表层出现规则的诸多圆孔状小凹陷,其直径为 0.5 ~ 0.6 μm 左右. 将其在 AFM 下观察发现,与无离子液体体系的聚砜膜表面相比,膜表面的突起数量减少和其强度减弱. 通过所制备膜的分离性能测定,其溶液通量为 33.7 L h⁻¹ · m⁻²,对 PEG10000 的截留率达到了 92.3%. 这说明,在这些直径较为均一的小凹陷处存在与支持层的大孔相互贯穿的小孔. 图 3(d)为 4% 离子液体时所制备膜的下表面形貌,AFM 扫描结果表明,聚砜膜的下面凹

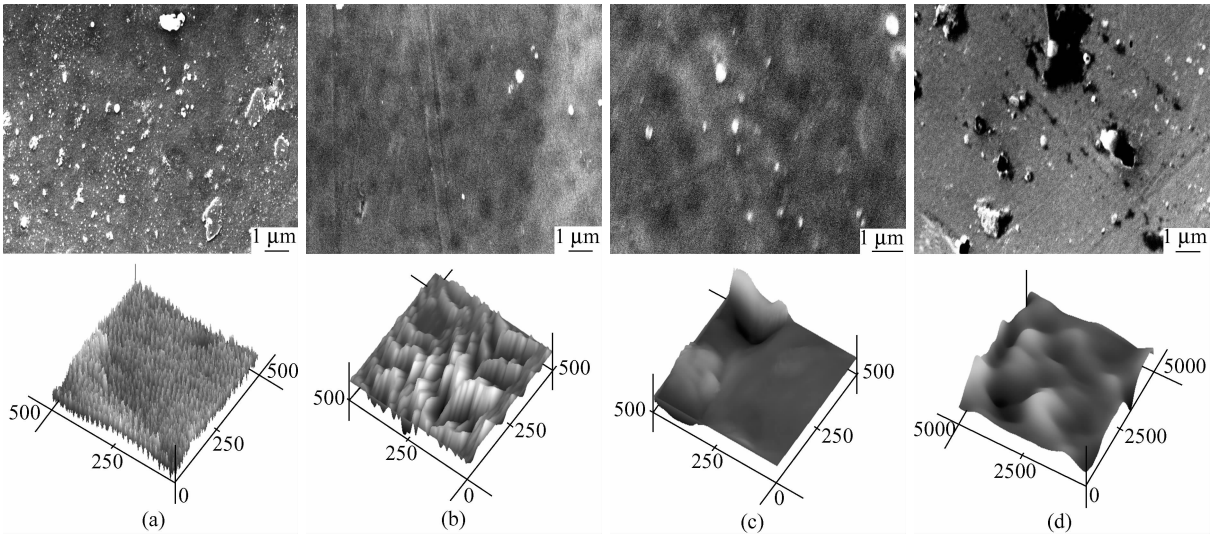


Fig. 3 SEM and AFM images of PSF membranes surface by using [C_8mim][PF_6] as porogenic agent
a) 0% ; b) 4% ; c) 15% up surface; d) 4% down surface

凸起伏较大,可能存在一定的孔.在 SEM 下观察到多个大小不一的孔,孔径在 $0.2 \sim 1 \mu\text{m}$ 左右.因此,通过所制备膜的上、下表面的形貌可以得出,在 4% 离子液体的体系下所制备膜为典型的不对称的通孔结构.

图 3(c) 是 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ 为 15% 时膜的上表面形貌图,从 SEM 图中看出,所制备聚砜膜的上表面出现一定分布的诸多圆孔状小凹陷,其直径为 $0.94 \mu\text{m}$. 对其进一步放大至 2×10^4 倍后发现,这些小凹陷及周围存在很多裂纹和微孔.与 4% 离子液体时所制备膜相比,15% 时所制备膜的上表面的圆形凹陷明显增大,其直径约 $0.4 \mu\text{m}$ 左右.通过 AFM 对其表面扫描结果表明,所制备的膜的表面起伏更小,更为平整.通过肉眼直接观察,成膜后,4% 离子液体时所制备膜略卷曲,15% 时所制备膜十分平展.这说明 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ 的存在使得聚合物链段的更为舒展,柔韧性增加,聚砜的成膜性更好.

2.3 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ 对聚砜膜分离性能的影响

疏水性离子液体 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ 对聚砜膜的相分离过程具有重要的影响,因而采用相转化法制备的聚合物膜具有不同孔结构,也决定了这些聚合物膜具有不同的分离性能.图 4 是离子液体和 PEG400 分别作为致孔剂,其含量对聚砜膜分离性能的影响.其中, J 为 PEG10000 的溶液通量, R 为 PEG10000 的截留率.

与 PEG400 作为致孔剂相比,随着疏水性的 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ 含量增大,聚砜膜对 PEG10000 的溶液通量和截留率的变化幅度大.在体系中加入 4% 离子液体时,该膜具有较大的通量为 $33.7 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$,对 PEG10000 的截留率达到了 92.3%. $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ 含量大于 8% 时,水通量迅速增加,截留率出现急剧下降的趋势.这与孔结构发生了大变化,不对称结构逐渐转为大孔径的对称通孔的研究结果一致.然而,以 PEG400 作为致孔剂,在 4% 和 6% 时所制备的膜的溶液通量均为 0,膜为致密的无孔结构.当含量为 10% 时,膜对 PEG10000 溶液通量只有 $10.2 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$,其截留率接近.而且随着 PEG400 含量的增加,膜的溶液通量增大,截留率减小.

通过以上的对比研究进一步说明,离子液体 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ 在低含量时具有良好的致孔作用,所制备的聚砜膜具有优良的分离性能.这与离子液体的疏水性、正离子两亲性、静电作用、良好

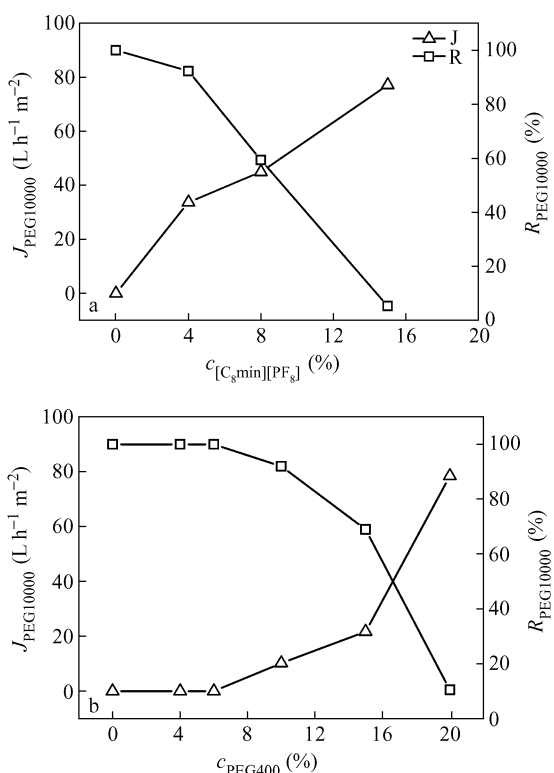


Fig. 4 The Influence of concentration of additives on separation of the membranes

的溶解性以及极性等多重特性有着紧密的联系.然而,在 PEG400 为低含量时,所制备的聚砜膜不具有分离性能.

2.4 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ 的残留对聚砜膜亲水性的影响

在相转化成膜后,研究离子液体在分离膜中的保留情况,对膜的组成、结构以及性能可靠性的预期具有重要的影响.

为了考察 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ 在聚砜分离膜中的保留情况,首先,对相分离过程中的传质过程进行分析.将适量的 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ 加入 NMP 中溶解后,再加入一定体积的水,体系仍然为均相体系.这说明 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ 、NMP 和 H_2O 具有一定的互溶性,部分或全部的 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ 可以从铸膜液中溶出进入水相中.其次,通过背散射电子能谱分析,对 15% $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ 时所制备聚砜膜的残留问题进行研究,研究表明, F 元素在聚砜膜中的质量百分数为 3.67%, O 为 11.44%、S 为 7.9%、C 为 76.99%,这些数据进一步验证了,在相转化过程中, $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ 部分溶出,在聚砜膜中存在部分的残留问题.

进一步对 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ 的部分残留对聚砜

亲水性的影响进行研究, 研究结果见表 1. 从表 1 中数据得出, 在所制备的聚砜膜中, 无离子液体时所制备聚砜膜与水的接触角最大, 水受到膜表面的作用力相对较小, 膜的亲水性相对最差. 在铸膜液体系中加入 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ 离子液体后, 水与聚砜膜表面的作用力增大, 接触角出现降低的趋势. 离子液体含量越大, 聚砜膜的亲水性更好.

Table 1 Contact angles of PSF membranes

$[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6](\%)$	0	4	15	20
Contact angles ($^{\circ}$)	70.0	62.6	55.0	51.5

值得注意的是, 作为典型的疏水性离子液体, 在膜中出现部分残留, 聚砜膜的亲水性不但没有降低反而出现一定程度的增加. 基于离子液体 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ 的结构分析, 离子液体的正离子由于具有疏水性的长链辛基和亲水基的咪唑环组成, 这种结构使得 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ 的正离子具有双亲性, 其残留在聚砜膜中不仅降低了膜的表面张力, 同时提高了一定的亲水性能.

2.5 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ 对聚砜膜结构的有序性影响

聚砜属于非晶态高分子, 分子链处于无序排列, 散射的 X 射线相干性差, 其衍射图常呈弥散状. 衍射的晶面距离 d 值越大, X 射线衍射图谱中的峰就越尖锐, 聚合物有序性相对越强.

图 5 为不同离子液体含量下所制备的聚砜膜的 X 衍射图谱. 由图 5 得出, 在无离子液体时聚砜非晶态分子处于无序排列, 散射的 X 射线相干性差, 衍射峰宽, X 衍射图谱出现弥散状钝峰. 当 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ 的低含量, 聚合物分子仍然无序排列, 散射的 X 射线相干性明显增强, 但是衍射图的弥散程度显著降低. 当 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ 为高

含量时, 聚砜膜的衍射峰的高度相近, 膜的晶面参数 d 值处于 4.8 ~ 5.0 之间, 随着其含量增加, 聚合物膜有序和规整度十分相近.

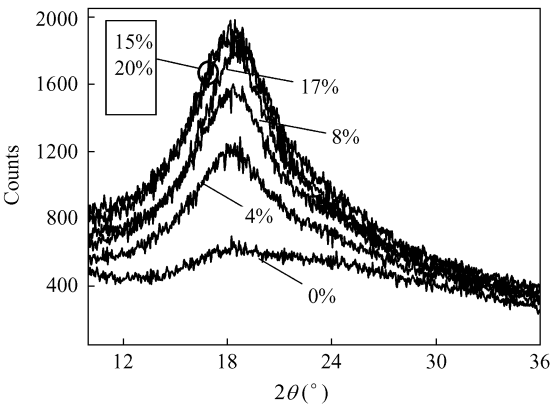


Fig. 5 XRD of the PSF membranes

这可能是因为离子液体含量低时 $[\text{C}_8\text{mim}]^+$ 、 $[\text{PF}_6]^-$ 对聚合物、溶剂和非溶剂之间的分子间作用的影响显著, 聚合物分子链经过伸展、运动和重排形成有序结构或局部链段的有序结构作, 聚合物膜的规整度变化较大. 而当离子液体含量高时聚砜膜成膜性更好, 受到高分子的柔韧性增加的影响, 聚合物链段的有序性变化不大.

2.6 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ 对聚砜膜的玻璃化温度影响

示差扫描量热仪 (DSC) 热分析所测定的热力学参数主要为焓的变化, 表 2 为采用 DSC 所测定聚砜膜的玻璃化转变温度. 从表 2 中可以得出, 与无离子液体的体系相比, 当铸膜液中 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ 含量为 4% 时, 所制备的膜的 T_g 迅速降低了 32.45 $^{\circ}\text{C}$. 而且, 随着 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ 含量的增大, 膜的玻璃化温度略有上升.

Table 2 Glass transition temperatures of PSF membranes

$[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6](\%)$	0	4	8	15	17.5	20
$T_g(^{\circ}\text{C})$	157.70	125.25	131.59	132.96	133.19	133.38

这可能是 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ 的极性较大, 可以与高聚物分子的极性基团相互作用, 削弱了高聚物间的范德华力, 聚砜分子链段的活动能力增强, 柔韧性增强. 从分子作用的角度分析, 由于 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ 正负离子间的静电场作用的存在, 反过来也会一定程度地限制了聚集体靠近, 抑制了自由体积的减小, 导致膜的 T_g 值降低. 但当离子液体含量较大时, $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ 的正离子

两亲性对聚砜分子链的诱导作用成为主要因素, 聚砜膜的有序性增加, 膜的 T_g 出现了降中略升的趋势. 这也进一步说明了离子液体对聚合物具有一定的增塑功能.

2.7 $[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ 在成膜过程中的作用机理

$[\text{C}_8\text{mim}][\text{PF}_6]$ 是由对称性差的 $[\text{C}_{16}\text{mim}]^+$ 与小体积 $[\text{PF}_6]^-$ 组成的室温下为液态的不溶于水的盐类. 通过 Gassian_03 的 B3LYP6-311G(d,

p) 方法优化了 $[C_8mim][PF_6]$ 几何构型, 其分子偶极矩为 13.5896 Debye, 优化结构如图 6 所示. 这种结构使得 $[C_8mim][PF_6]$ 具有低的熔点、疏水性、正离子双亲性以及良好的溶解性能等独特性质. 因此, 在不同程度上有助于改变聚砜/NMP/ H_2O 铸膜液体系的液-液相分离速度和铸膜液的性质, 导致聚砜膜不同孔结构的形成.

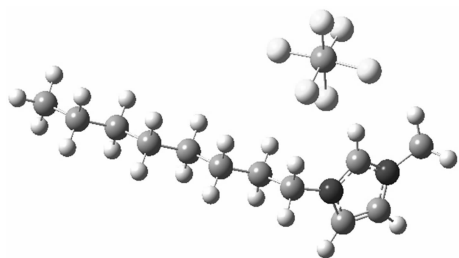


Fig. 6 Optimal structure of $[C_8mim][PF_6]$

聚合物微孔膜的形成是液-液相分离过程, 膜结构主要取决于相分离时膜液中局部区域的组成及分相行为. 添加剂作为聚合物的溶胀剂或者非溶剂, 可以通过改变铸膜液的液-液分相行为来控制膜孔结构和孔径. Reuvers 等^[31]提出了瞬时分相和延时分相的概念, 研究认为瞬时分相通常得到多孔较薄皮层的非对称膜, 延时分相则通常得到致密和较厚的膜表层, 表层的厚度取决于制膜参数. 基于所制备的聚砜膜的孔结构分析, 在 $[C_8mim][PF_6]$ 处于低含量时, 所制备的膜的表层薄且有规律性的圆形凹陷, 其支撑层为大孔结构. 根据 Reuvers 的分相理论和 Smolders 的大孔形成理论, 体系初始发生瞬时分相, 随着溶剂与非溶剂交换和扩散, 整个铸膜液体系由表层的瞬时

分相转变为延时时间较短的延时分相, 聚合物富相的前沿后退和聚合物贫相不断长大, 形成大孔结构的支持层. 当 $[C_8mim][PF_6]$ 在铸膜液中含低时, 在聚砜膜中的残留较少, 对聚砜分子的柔韧性影响显著, 诱导作用弱, 膜的有序性相对较低. 当 $[C_8mim][PF_6]$ 为高含量时, 体系为延时分相, 在延时分相中发生了聚合物贫相的成核-生长, 形成互穿的海绵状孔结构. 而且, $[C_8mim][PF_6]$ 在聚砜膜中残留的相对较多, 对聚砜分子的诱导作用显著, 高分子链段的有序性高, 对聚砜分子的柔韧性影响次之.

因此, 可以得出, 疏水性离子液体 $[C_8mim][PF_6]$ 在一定程度上, 对铸膜液体系的分相具有延时效应. 此外, $[C_8mim][PF_6]$ 的表面张力低于水的表面张力, 在一定程度上改善了高分子链段在铸膜液中的舒展程度和膜的亲水性.

3 结论

利用离子液体的多重特性, 以疏水性离子液体 $[C_8mim][PF_6]$ 作为结构控制剂, 制备了不对称指状孔、高度拉长的大孔、典型的大空穴以及海绵状孔多种不同结构的聚砜分离膜. 疏水性离子液体 $[C_8mim][PF_6]$ 在聚砜成膜过程中具有一定的相分离延时效应, 可实现对聚砜膜结构形成的控制. 同时, $[C_8mim][PF_6]$ 在聚砜膜的部分保留, 具有提高聚砜膜的亲水性能、结构有序性和增塑膜材料等作用. 本文为聚合物分离膜孔结构的有效控制提供了一种新的思路和方法. 关于离子液体在分离膜孔结构形成中的控制机理, 仍有待进一步的深入研究.

REFERENCES

- Chakrabarty B, Ghoshal A K, Purkait M K. J Membr Sci, 2008, 315(1-2): 36 ~ 47
- Yoo S H, Kim J H, Jho J Y, Won J, Kang Y S. J Membr Sci, 2004, 236(1-2): 203 ~ 207
- Jung B, Yoon J K, Kim B, Rhee H W. J Membr Sci, 2004, 243(1-2): 45 ~ 57
- Chakrabarty B, Ghoshal A K, Purkait M K. J Membr Sci, 2008, 309(1-2): 209 ~ 221
- Chakrabarty B, Ghoshal A K, Purkait M K. J Colloid Interface Sci, 2009, 320(1): 245 ~ 253
- Idris A, Zain N M, Noordin M Y. Desalination, 2007, 207(1-3): 324 ~ 339
- Idris A, Yet L K. J Membr Sci, 2006, 280(1-2): 920 ~ 927
- Arthanareeswaran G, Thanikaivelan P, Srinivasn K, Mohan D, Rajendran M. Eur Polym J, 2004, 40(9): 2153 ~ 2159
- Kim J H, Lee K H. J Membr Sci, 1998, 38(2): 153 ~ 163
- Kim S R, Lee K H, Jhon M S. J Membr Sci, 1996, 119(1): 59 ~ 64
- Lee H J, Won J, Lee H, Yang Y S. J Membr Sci, 2002, 196(2): 267 ~ 277
- Han M J. Desalination, 1999, 121(1): 31 ~ 39
- Tsai H A, Li L D, Lee K R, Wang Y C, Li C L, Huang J, Lai J Y. J Membr Sci, 2000, 176: 97 ~ 103

14 Tsai H A,Huang D H,Fan S C. Wang YC,Li C L,Lee K R. J Membr Sci,2002,198:245 ~258

15 Tsai H A,Huang D H,Ruaan R C,Lai J Y. Ind Eng Chem Res,2001,40:5917 ~5922

16 Laninovic V. Desalination,2005,186(1-3):39 ~46

17 Khayet M,Feng,C Y,Khulbe K C,Matsuura T. Desalination,2002,148(1-3):321 ~327

18 Wang D L,Li K,Teo W K. J Membr Sci,2000,176(2):47 ~158

19 Hou Tonggang(侯同刚),Chen Huanlin(陈欢林),Zhang Lin(张林). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2008,(12):1204 ~1208

20 Tokuda H,Ishii K,Susan M A B H,Tsuzuk S,Hayamizu K,Watanabe M. J Phys Chem B,2006,110:2833 ~2839

21 Zhang J,Ma Y,Shi F,Liu L,Deng Y. Microporous Mesoporous Mater,2009,119(1-3):97 ~103

22 Lu Xiangjun(卢向军),Dou Hui(窦辉),Chen Da(陈达). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2009,(4):385 ~389

23 Rahman M,Brazel C S. Polym Degrad Stab,2006,91(12):3371 ~3382

24 Peng B,Zhu J,Liu X,Qin Y. Sens Actuators, B:Chem,2008,133(1):308 ~314

25 Scott M P,Rahman M,Brazel C S. Eur Polym J,2003,39(10):1947 ~1953

26 Zhu Ning(朱宁),Ling Jun(凌君),Xiao Kun(肖琨),Shen Zhiquan(沈之荃). Acta Polymeric Sinica(高分子学报),2009,(8):838 ~840

27 Dang Jingya(党靖雅),Chen Fengxiang(陈凤香),Han Huijing(韩会景),He Xiaohua(贺小华),Zhang Yiqun(张以群),Xie Meiran(谢美然). Acta Polymeric Sinica(高分子学报),2008,(4):343 ~349

28 Zavrel M,Bross D,Funke M,Büchs J,Spiess A C. Bioresour Technol,2009,100(9):2580 ~2587

29 Cuissinat C,Navard P,Heinze T. Carbohydr Polym,2008,72(4):590 ~596

30 Huddleston G,Visser A E,Reichert W M,Willauer H D,Broker G A,Rogers R D. Green Chem,2001,3:156 ~164

31 Reuvers A J,Smolders C A F. J Membr Sci,1987,34(1):67 ~86

STRUCTURE CONTROLLING MECHANISM OF POLYSULFONE MEMBRANES
BY USING 1-(*n*-OCTYL)-3-METHYL LIMIDAZOLIUM
HEXFLUOROPHOSPHATE IONIC LIQUID

ZHAO Yamei, HU Xiaoling, GUAN Ping, XUE Guan

(Department of Applied Chemistry, School of Natural and Applied Sciences, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072)

Abstract Ionic liquid1-(*n*-Octyl)-3-Methyl limidazolium hexfluorophosphate [C₈mim][PF₆] was used as a structure-controlling additive,and polysulfone (PSF) membranes with different structures were prepared by the wet-phase-inversion in this work. The results indicated that ionic liquid [C₈mim][PF₆] had important influence on the pore-forming. With increase of concentration of ionic liquid [C₈mim][PF₆] in casting solutions,the structures of the membranes changed from asymmetric finger pore,the lengthened-big pore and the big caves to spongy pore. When the concentration of [C₈mim][PF₆] was 4%, the membrane had the asymmetric finger-pores structure,the pore size close to its surface layer was about 2 ~6 μm and that close to its sublayer was about 10 ~70 μm,the retention rate and flux of PEG10000 were 92.3% and 33.7 L · h⁻¹ m⁻². The analysis indicated that hydrophobic ionic liquid [C₈mim][PF₆] could improve orderly arrangement of polysulfone molecules at the low concertration,while the strong delay of phase inversion appeared at the high concertration. It was found by X-ray EDS analysis of PSF membranes with SEM,ionic liquid [C₈mim][PF₆] was partially retained in the prepared polysulfone membrane. This reduced the contact angles between water and polysulfone membranes,improving the hydrophilic properties of the membranes. Meanwhile,the formation mechanism of pore structures in the membrane preparation was also discussed,[C₈mim][PF₆] could restrain demixing of the casting solutions as a pore-forming agent and plasticizer.

Keywords Hydrophobic ionic liquid, Polysulfone membrane, Structure-controlled, Pore-forming agent